



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월16일
(11) 등록번호 10-2326642
(24) 등록일자 2021년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) C01B 33/00 (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
C01B 33/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0031395

(22) 출원일자 2019년03월19일

심사청구일자 2019년03월19일

(65) 공개번호 10-2020-0111877

(43) 공개일자 2020년10월05일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180029874 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

(72) 발명자
전영시
광주광역시 북구 침단연신로 184 한양수자인리버
뷰 108동 203호

강희주
광주광역시 북구 신흥로27번길 20 301호 (중흥동, 골드빌)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한상수

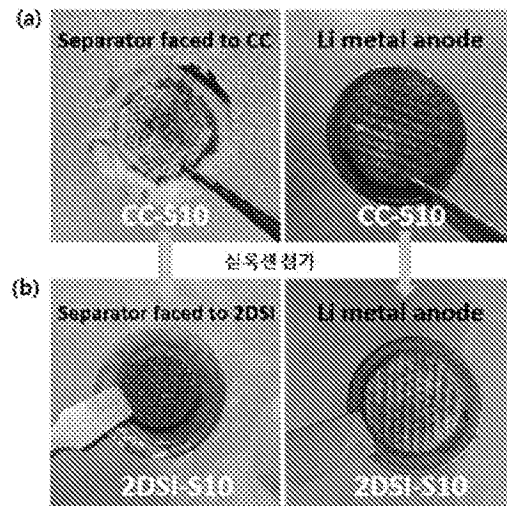
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 실록센 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극

(57) 요약

본 발명은, 하나 이상의 실록센(siloxene)을 포함하는 실록센 화합물 및 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극 및 이의 제조방법을 제공한다.

배표도 - 도5



- (52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
- (72) 발명자
이태규
 전라남도 여수시 화산4길 85-1
박재우
 광주광역시 북구 용봉동 면앙로6번길 26, MK빌 301호
황현진
 광주광역시 북구 우치로 140
- (56) 선행기술조사문헌
 EP0545388 A1
 KR1020130089060 A
 KR1020180134615 A
 Karthikeyan Krishnamoorthy et al. Energy and Environmental Science. 2018, Vol. 11, pp. 1595-1602*
 Sharad B. Patil et al. ACS Energy Letters. 2018, Vol. 3, pp. 412-419*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CAP-15-02-KBSI
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	융합연구사업: 창의형 융합연구사업 (CAP)
연구과제명	고도화된 실시간 분석 평가 기술을 적용한 웨어러블 전자기기용 500mAh 급 자유변형 이차전지 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기초과학지원연구원
연구기간	2015.12.21 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A4A2001527
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업(BRL)
연구과제명	소듐/그래핀 기반 신규 에너지 저장 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	전남대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 실록센(siloxene)을 포함하는 실록센 화합물 및 양극 활물질을 포함하되,

상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함하고,

상기 양극 활물질은 무기유황, 황 계열 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 산소를 포함하는 작용기는 리튬-황 이차전지의 충·방전 시 발생하는 중간생성물인 폴리설파이드의 용출을 제어하는 것을 특징으로 하고,

상기 실록센 화합물은 하나 이상의 나노시트 형태인 실록센이 적층되어 있는 구조인 것을 특징으로 하고,

상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 기본골격에 수직한 방향으로 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 실록센 사이의 적층간격은 0.2 nm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 실록센 화합물은 리튬-황 이차전지용 양극의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 25 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지용 양극.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 양극은 집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 양극은 바인더 및/또는 도전제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극.

청구항 11

제 1 항의 리튬-황 이차전지용 양극을 포함하는 리튬-황 이차전지.

청구항 12

하나 이상의 나노시트 형태인 실록센이 적층되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 실록센 화합물을 제조하는 단계;

상기 실록센 화합물과 양극 활물질을 혼합 및 가공하여 리튬-황 이차전지용 양극을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함하고, 상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 기본골격에 수직한 방향으로 존재하는 것을 특징으로 하고,

상기 양극 활물질은 무기유황, 황 계열 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

상기 산소를 포함하는 작용기는 리튬-황 이차전지의 충·방전 시 발생하는 중간생성물인 폴리설파이드의 용출을 제어하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 실록센 화합물을 제조하는 단계는 0 ℃ 이상의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 양극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 실록센을 포함하는 실록센 화합물 및 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극에 대한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 리튬-황 이차전지의 중간생성물인 폴리설파이드의 고정화에 효과적인 실록센 화합물 및 양극 활물질을 첨가한 리튬-황 이차전지용 양극에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 전자기기 및 전기자동차, 에너지 저장 시스템의 수요가 폭발적으로 증가함에 따라 이차전지에 대한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 1991년 SONY가 흑연계 음극소재를 이용한 리튬-이온 이차전지(LIB)를 출시한 이래로 리튬-이온 이차전지는 현재까지도 가장 우수한 이차전지로 알려져 있지만, 최근 들어 스마트폰, 전기자동차에서 요구되는 배터리의 용량은 리튬-이온 이차전지의 성능을 훨씬 상회하고 있으므로 더 높은 에너지밀도를 가지는 리튬-황 이차전지 등의 개발이 시급하다고 판단된다.

[0003] 리튬-황 이차전지는 값이 싸고 지구상에 풍부한 황을 양극 활물질로 이용하며, 높은 이론용량(1,672 mAh/g)을 가지기 때문에 현재 가장 유망한 차세대 배터리의 하나로 활발히 연구되고 있다. 리튬-황 이차전지의 상용화에 있어서 가장 큰 걸림돌은 중간생성물인 폴리설파이드들이 전해질 속으로 용출되는 것으로, 이는 양극 내 활물질 감소, 전체 방전 용량의 감소 등의 성능저하를 유발한다. 이에 따라, 폴리설파이드의 용출을 억제하는 것과 동시에 황 이용률을 극대화하기 위한 기술의 개발이 절실하다. 또한, 최근의 리튬-황 이차전지에 관한 연구는 대부분 낮은 황 함량(<2 mg sulfur/cm²)을 가지는 양극을 이용하는데, 이 경우 이론적인 용량이 3.2 mAh/cm² 정도에 불과해 상용 리튬-이온 이차전지의 용량인 4 mAh/cm²에 미치지 못한다는 문제가 있다. 앞서 언급된 폴리설파이드의 용출은 높은 로딩 값을 가질 때 더 심화되므로 용출억제가 가능한 양극을 개발할 때 높은 로딩의 조건(>6 mg sulfur/cm²)에서 테스트하는 것이 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 과제는 실록센 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 다른 일 과제는 실록센 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 언급한 리튬-황 이차전지의 폴리설파이드의 용출 및 낮은 황 담지량의 문제를 해결하기 위하여 양극에 첨가된 실록센 화합물이 폴리설파이드의 고정화에 효과적인 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0007] 본 발명의 일 양태는 하나 이상의 실록센을 포함하는 실록센 화합물 및 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센은 나노시트 형태일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물은 하나 이상의 실록센이 적층되어 있는 구조일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에서 상기 하나 이상의 실록센 사이의 적층간격은 0.2 nm 이상일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물의 산소를 포함하는 작용기는 폴리설파이드와 결합할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에서 실록센 화합물은 리튬-황 이차전지용 양극의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에서 상기 양극 활물질은 무기유황(S_8 , elemental sulfur), 황 계열 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에서 상기 리튬-황 이차전지용 양극은 집전체를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에서 상기 리튬-황 이차전지용 양극은 바인더 및/또는 도전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태는 상기 리튬-황 이차전지용 양극을 포함하는 리튬-황 이차전지를 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일 양태는 실록센 화합물을 제조하는 단계; 상기 실록센 화합물과 양극 활물질을 혼합 및 가공하여 리튬-황 이차전지용 양극을 제조하는 단계; 를 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물을 제조하는 단계는 0 °C 이상의 온도에서 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 실록센 화합물이 포함된 리튬-황 이차전지용 양극을 제공함으로써, 리튬-황 이차전지의 충·방전시의 중간 생성물인 폴리설파이드를 양극에 고정하여 용출을 억제하고, 양극 활물질인 황 함량을 높임으로써, 고용량 및 고에너지 밀도를 가지는 리튬-황 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조되는 실록센 화합물의 반응 모식도(a), SEM(b 및 c), TEM(d) 사진, 질소 흡/탈착(e 및 f) 및 XRD 실험(g) 결과를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조되는 실록센 화합물의 FT-IR(a), 라만 스펙트럼(b) 및 XPS 실험(c, d 및 e) 결과를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조되는 실록센 화합물의 황 활물질 흡착능력 실험결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조되는 리튬-황 이차전지의 사이클링테스트 결과를

나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조되는 리튬-황 이차전지의 분리막 및 리튬 메탈부분을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조되는 리튬-황 이차전지의 CV(a 내지 d) 및 GCPL(e) 실험 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조되는 리튬-황 이차전지의 XPS 실험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.
- [0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 일 양태는 하나 이상의 실록센을 포함하는 실록센 화합물 및 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0029] 본 명세서에서 “실록센(siloxene)”이란 실리콘(Si) 원소로 구성된 복수의 육각 고리가 결합되어 있는 기본골격을 지니며 평면 형태, 예를 들어 나노시트의 형태로 존재하는 물질을 의미한다.
- [0030] 본 발명에서 “실록센 화합물”은 하나 이상의 실록센이 무작위로 분포한 형태이거나, 넓은 판을 이루어 정렬한 형태이거나, 일 방향을 향하여 정렬한 형태일 수 있으며, 예를 들면, 일 방향으로 적층되어 있는 형태일 수 있다.
- [0031] 상기 적층된 하나 이상의 실록센 사이의 적층간격은 리튬-황 이차전지의 충·방전시 발생하는 중간생성물인 폴리설파이드를 흡착 및/또는 고정할 수 있는 공간을 제공한다.
- [0032] 상기 적층된 하나 이상의 실록센 사이의 적층간격은 0.2 nm 이상, 예를 들면, 0.4 nm 이상일 수 있다.
- [0033] 상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 실록센 화합물의 산소를 포함하는 작용기는 상기 폴리설파이드와 결합할 수 있다.
- [0035] 상기 산소를 포함하는 작용기는 예를 들면, 수산화기, 카보닐기, 알데하이드기, 카복실산 에스터기, 하이드로페록시기 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상, 예를 들면, 수산화기일 수 있다.
- [0036] 상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 전체 중량을 기준으로 20 중량% 내지 50 중량%, 예를 들면, 33 중량%로 포함될 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 “폴리설파이드”는 폴리설파이드 이온(S_x^{2-} , 이때, x는 8, 6, 4 또는 2임) 및 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x 또는 LiS_x^- , 이때, x는 8, 6, 4 또는 2임)를 모두 포함한다.
- [0038] 현재까지 진행된 리튬-황 이차전지 연구의 대부분은 낮은 황 함량($\leq 2 \text{ mg/cm}^2$)을 이용하므로, 100 %의 효율을 가정하더라도 면적용량이 3.35 mAh/cm^2 정도가 되어 기존의 리튬이온 이차전지의 최대 면적용량(약 4 mAh/cm^2)보다 낮다.
- [0039] 따라서, 고 에너지 밀도를 가지는 리튬-황 이차전지를 개발하기 위해서는 황 함량을 6 mg/cm^2 이상으로 하는 동

시에, 양극 내의 황 활물질의 질량비율 및 황 이용률을 극대화하며, 전지 내 전해질의 질량을 최소화 해야 한다.

- [0040] 리튬-황 이차전지는 방전시에 고리형의 S_8 이 선형 구조의 리튬 폴리설파이드 (Li_2S_x , 이때, x 는 3 내지 8임)로 변환되고, 이 때 특정 전압에서 단계적으로 환원 거동을 보인다. 따라서, 충·방전 중에 리튬 폴리설파이드의 중간체가 형성되고, 상기 중간체가 유기 전해질에 용해되어 용출되거나 불용성의 최종생성물(Li_2S)가 양극 기공 내부 및 표면에 퇴적되면 양극 활물질 감소 및 용량 감소로 이어지는 문제점이 있다.
- [0041] 상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 기본골격에 수직한 방향으로 존재하며, 리튬-황 이차 전지의 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드의 흡착을 돕고, 이로 인하여 리튬 폴리설파이드가 유기 전해질로 용출되는 것을 제어할 수 있다.
- [0042] 상기 산소를 포함하는 작용기의 치환 정도는 실록센 화합물의 합성온도의 조절을 통하여 조절할 수 있다. 예를 들면, 상온에서 합성한 실록센 화합물을 리튬-황 이차전지용 양극에 사용하여 폴리설파이드가 유기 전해질로 용출되는 것을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 실록센 화합물은 선형구조의 리튬 폴리설파이드의 침투를 쉽게 일으킬 수 있고, 산소를 포함하는 작용기들은 흡착을 통해 폴리설파이드의 트랩을 용이하게 하기 때문에 양극 내 황 활물질의 손실을 막고, 이용 효율을 극대화할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물의 넓이는 $0.02 \mu m^2$ 내지 $100 \mu m^2$, 예를 들면, $0.04 \mu m^2$ 내지 $60 \mu m^2$ 일 수 있고, 상기 실록센 화합물의 두께는 $0.2 \mu m$ 내지 $12 \mu m$, 예를 들면 $0.5 \mu m$ 내지 $8 \mu m$ 일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에서 상기 실록센 화합물은 리튬-황 이차전지용 양극의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 25 중량%, 예를 들면, 0.2 중량% 내지 21 중량%, 예를 들면, 0.6 중량% 내지 14.6 중량%로 포함될 수 있다.
- [0046] 상기 실록센 화합물이 0.1 중량% 미만으로 포함된 경우 폴리설파이드의 흡착능력이 부족할 수 있고, 25 중량% 초과로 포함된 경우 양극의 낮은 전기전도도를 초래하여 성능이 오히려 더 감소할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에서 상기 양극 활물질은 무기유황(S_8 , elemental sulfur), 황 계열 화합물, 예를 들면, 사이클릭- S_8 , 캐소라이트(catholyte)에 용해된 Li_2S_6 , 유기황 화합물(organosulfur compound) 및 탄소-황 폴리머 ($(C_2S_x)_n$, x 는 2.5 내지 50, $n \geq 2$) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 예를 들면, Li_2S_6 일 수 있다.
- [0048] 상기 리튬-황 이차전지는 환원 반응시(방전시) S-S결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) 황(S)의 산화수가 증가하면서 S-S결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에서 상기 황은 $4 mg/cm^2$ 이상, 예를 들면, $6 mg/cm^2$ 내지 $10 mg/cm^2$ 으로 포함될 수 있다. 상기 황이 $4 mg/cm^2$ 미만으로 포함된 경우 상용화가 어려운 낮은 에너지 밀도를 보일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에서 상기 리튬-황 이차전지용 양극은 집전체를 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 집전체는 활물질에서 전기화학 반응이 일어나도록 전자를 외부에서 전달하거나 또는 활물질에서 전자를 받아 외부로 흘러 보내는 통로 역할을 하는 것으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 탄소(C), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 티타늄(Ti) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 예를 들면, 탄소(C)를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬-황 이차전지용 양극은 바인더 및/또는 도전재를 추가로 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 바인더는 활물질과 도전재의 결합, 활물질과 집전체의 결합을 위하여 첨가되는 것으로서, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지일 수 있다. 상기 바인더는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필

렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라 플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 폴리이미드(PI), 알긴산(Alginic acid), 알지네이트(Alginate), 키토산(Chitosan), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 예를 들면, 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF)일 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 마인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0054] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 텐카 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 그래핀(graphene); 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노섬유(CNF) 등 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 예를 들면 Super P일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 양태는 리튬-황 이차전지용 양극을 포함하는 리튬-황 이차전지를 제공한다.

[0057] 상기 리튬-황 이차전지는 양극, 음극, 및 이들 사이에 존재하는 전해액 및 분리막을 포함한다.

[0058] 상기 양극은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 양극일 수 있다.

[0059] 상기 리튬-황 이차전지의 음극, 분리막 및 전해액의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.

[0060] 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 포함한다.

[0061] 상기 음극 집전체는 탄소(C), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 알루미늄(Al), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 티타늄(Ti) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 탄소(C)를 포함할 수 있다.

[0062] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디-인터칼레이션할 수 있고, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.

[0063] 상기 리튬 합금은 예를 들면, 리튬(Li)과 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[0064] 상기 음극은 음극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 활물질과 도전재의 결합, 활물질과 집전체의 결합을 위하여 첨가되는 것으로서, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지일 수 있다. 상기 바인더는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라 플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 폴리이미드(PI), 알긴산(Alginic acid), 알지네이트(Alginate), 키토산(Chitosan), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0065] 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 또한 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코

팅층일 수 있다. 예를 들면, 다공성 고분자 필름, 예를 들면, 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 상기 리튬-황 이차전지에 포함되는 상기 양극, 음극 및 분리막은 각각 통상적인 성분과 제조 방법에 따라 준비될 수 있으며, 또한 리튬-황 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 원통형, 상자형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형, 예를 들면, 코인형일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 양태는 실록센 화합물을 제조하는 단계; 상기 실록센 화합물과 양극 활물질을 혼합 및 가공하여 리튬-황 이차전지용 양극을 제조하는 단계; 를 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

[0069] 먼저 본 발명은 실록센 화합물을 제조하는 단계를 포함한다.

[0070] 상기 실록센 화합물을 제조하는 단계는, 예를 들면, CaSi_2 를 염산(HCl)을 이용하여 CaSi_2 에 존재하는 Ca이온을 디-인터칼레이션(de-intercalation)하는 방법으로 수행될 수 있고, 관련된 반응식을 하기 식 1에 기재하였다:

[0071] [식 1]

[0072] $3\text{CaSi}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$

[0073] 본 명세서에서 “인터칼레이션/디-인터칼레이션”이란, 층상구조가 있는 물질에서 층간간격에 분자, 원자 및/또는 이온이 삽입/방출되는 현상을 의미한다. 인터칼레이션의 생성물을 층간 화합물이라고 한다.

[0074] 상기 실록센 화합물을 제조하는 단계가 수행되는 온도에 따라 실록센의 산소를 포함하는 작용기의 포함여부가 조절될 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센 화합물을 합성하는 공정은 0 °C 이상, 예를 들면, 20 °C 내지 30 °C, 예를 들면 25 °C에서 수행할 수 있다.

[0076] 상기 실록센 화합물을 합성하는 공정의 온도가 0 °C 미만 이면, 산소를 포함하는 작용기는 존재하지 않고, 규소의 육각 복수구조에 수소만 수직한 방향으로 존재하는 구조인 폴리실란(polysilane)이 형성될 수 있다.

[0077] 예를 들면, 상온(25 °C)에서 합성한 경우, 상기 합성된 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기가 적절하게 치환되어, 이 경우 리튬-황 이차전지용 양극에서 폴리설파이드가 유기 전해질로 용출되는 것을 효과적으로 제어할 수 있다.

[0078] 예를 들면, 상온에서 합성한 경우, 상기 합성된 실록센 화합물의 전체 중량을 기준으로 산소는 33 중량%로 포함될 수 있다.

[0079] 다음으로 본 발명은 상기의 단계에서 제조된 실록센 화합물과 양극 활물질을 혼합 및 가공하여 리튬-황 이차전지용 양극을 제조하는 단계를 포함한다.

[0080] 상기 리튬-황 이차전지용 양극으로 제조하는 단계는, 예를 들면, 집전체에 캐스팅하는 공정을 통하여 수행할 수 있다.

[0081] 상기 집전체는 활물질에서 전기화학 반응이 일어나도록 전자를 외부에서 전달하거나 또는 활물질에서 전자를 받아 외부로 흘러 보내는 통로 역할을 하는 것으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 탄소(C), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 알루미늄(Al), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 티타늄(Ti) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나, 예를 들면, 탄소(C)를 포함할 수 있다.

[0082] 상기 캐스팅공정은 상기 양극 슬러리와 같은 액체상 및/또는 반액체상인 물질을 상기 집전체와 같은 고체상 및/또는 반고체상의 물질에 방사하여 도포함으로써 수행될 수 있다. 상기 캐스팅 공정은 당해 기술분야에서 일반적인 방법으로 수행하며, 수행방법은 제한되지 않는다.

[0084] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아님은 자명하다.

[0086] 실시예

[0087] 제조예 1. 실록센 화합물의 제조

- [0088] CaSi_2 5 g을 염산(HCl , 35 %) 3.79 g 및 물 0.94 g를 혼합한 혼합용액에 투입하고, 30 °C 에서 6 시간 동안 질소 분위기 하에서 교반한 후, 아세톤으로 세척하여 주었다. 이후, 110 °C에서 하루 동안 건조하여 실록센 화합물을 수득하였다(도 1의 (a)).
- [0090] **실시에 1. 리튬-황 이차전지의 제조**
- [0091] **1.1. 리튬-황 이차전지 양극의 제조**
- [0092] 상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물 70 mg, 도전재로서 Super P 20 mg, 바인더로서 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 10 mg를 용매인 N-메틸피롤리돈 1 ml에 첨가하고 3 시간 동안 초음파처리 하여 내용물을 분산시킨 후, 교반플레이트 상에서 밤새 교반시켜 실록센 화합물 슬러리를 제조하였다.
- [0093] Li_2S (99.9 % Alfa-Aesar, Haverhill, 마이애미, 미국) 50 mg 및 황 48 mg을 1 M의 LiTFSI가 용해된 1,3-다이옥솔란(DOL) 및 1,2-다이메톡시에탄(DME)(1:1 부피비) 20 ml에 첨가하여 1 M의 Li_2S_6 를 제조하였다.
- [0094] 상기 실록센 화합물 6 mg을 직경이 14 mm인 탄소 집전체에 캐스트한 후, 120 °C의 진공오븐에서 24 시간 동안 건조하였다.
- [0096] **1.2. 리튬-황 이차전지의 제조**
- [0097] 코인셀에 상기 제조한 실록센 화합물을 캐스트한 탄소 집전체를 첨가하고, Li_2S_6 (1 M) 83 μl 을 주입한 후, 분리막, 1 M의 LiTFSI가 용해된 1,3-다이옥솔란(DOL) 및 1,2-다이메톡시에탄(DME)(1:1부피비) 및 1 중량%의 LiNO_3 가 첨가된 전해액 117 μl , 리튬호일, 스페이스 및 스프링을 차례대로 적층시켜 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [0099] **실시에 2 내지 3. 리튬-황 이차전지의 제조**
- [0100] 상기 실시에 1에서 Li_2S_6 (1 M)를 83 μl 를 주입한 것 대신 각각 17 μl , 50 μl 으로 주입한 것을 제외하고는 상기 실시에 1과 같은 방법을 수행하여 리튬-황 이차전지를 수득하였다.
- [0102] **비교예 1 내지 3. 리튬-황 이차전지의 제조**
- [0103] 상기 실시에 1.1에서 실록센 화합물을 첨가하지 않고, Li_2S_6 (1 M)를 각각 83 μl , 17 μl , 50 μl 으로 주입한 것을 제외하고는 상기 실시에 1과 같은 방법을 수행하여 리튬-황 이차전지를 수득하였다.
- [0105] **실험예 1. 실록센 화합물의 형태분석**
- [0106] **1.1 SEM 및 TEM 결과 분석**
- [0107] 상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물의 표면 및 형태를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.
- [0108] 관찰 결과, 실록센 화합물은 이차원 시트가 적층되어 있는 형태임을 알 수 있었고(도 1의 (b) 및(c)), 박리되어 관찰된 샘플로부터 시트의 크기는 약 500 nm정도임을 알 수 있었다(도 1의 (d)).
- [0110] **1.2 질소 흡/탈착 실험결과 분석**
- [0111] 상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물의 표면적 및 기공의 포함여부를 관찰하기 위하여 질소 흡/탈착 실험을 수행하였다.
- [0112] 실험 결과, 질소 흡/탈착 실험의 결과로부터 계산한 표면적은 약 7 m^2/g 으로 매우 작은 것을 확인할 수 있었고(도 1의 (e)), 약 2 nm정도의 크기를 가지는 마이크로 기공이나, 2 nm 내지 50 nm 크기의 메조 기공, 50 nm 이상의 매크로 기공은 존재하지 않음을 확인할 수 있었다(도 1의 (f)). 따라서, 미세기공에 의한 폴리실라이드의 물리적인 흡착은 없음을 알 수 있었다.
- [0114] **1.3 XRD 결과 분석**
- [0115] 상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물에서 Ca^{2+} 의 디-인터칼레이션(de-intercalation)이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여 XRD 패턴을 분석하였다.
- [0116] 실험 결과, HCl처리 이후에 기존의 CaSi_2 에 해당하는 피크는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었고, Ca^{2+} 의 디-

인터칼레이션이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다(도 1의 (g)).

1.4 FT-IR 결과 분석

상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물에 존재하는 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR의 결과를 분석하였다.

분석 결과, 파수 2150 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 460 cm^{-1} 에 해당하는 피크들을 확인할 수 있었고, 이를 통해 실록센 화합물에 산소기능기 혹은 수산화기와 같은 표면 작용기가 존재하는 것을 알 수 있었다(도 2의 (a)).

1.5 라만 스펙트럼 결과 분석

상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물에 복수의 육각구조(in-plane 구조)가 존재하는지 여부를 확인하기 위하여 라만 스펙트럼(Raman-spectrum)을 분석하였다.

분석 결과, 400 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 사이에서 Si-Si 결합의 진동에너지에 의한 완만한 피크를 보여주고 있었다(도 2의 (b)). 특히 470 cm^{-1} 의 피크는 육각구조로 구성된 Si(Si_6 ring 구조)를 의미한다. 따라서 부분적인 산화를 목적으로 하는 상온에서의 합성이 의도했던 대로 in-plane 구조에는 영향을 주지 않고, in-plane 구조 외부에만 산화반응을 진행함을 확인할 수 있었다.

1.6. XPS 결과 분석

상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물의 표면의 질량 함량을 확인하기 위하여 XPS 결과를 분석하였다.

실험 결과, 칼슘의 질량은 1.21 atom%, 염소의 질량은 2.82 atom%로 거의 존재하지 않아, Ca의 디-인터칼레이션(de-intercalation)이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었고, 산소는 45.6 atom%인 것으로 보아 다량의 산소기능기와 수산화기를 함유한 실록센 화합물이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. Si 2p, O 1s의 고해상도 스펙트럼에서 Si-Si(99 eV), Si-O(102 eV), Si-OH(531 eV), Si-O(533 eV)의 결합들이 존재함을 확인할 수 있었다(도 2의 (c), (d) 및 (e)).

실험 결과 원소의 함량을 하기 표 1에 도시하였다:

표 1

원소	함량 (질량%)	함량 (atom%)
탄소	3.45	6.28
산소	33.37	45.6
규소	56.46	44.09
칼슘	2.21	1.21
염소	4.51	2.82
총합	100	100

실험예 2. 실록센 화합물의 황 활물질 흡착능력

상기 제조예 1에서 수득한 실록센 화합물의 황 활물질 흡착능력을 확인하기 위하여, 1 M의 Li_2S_6 20 ml에 실록센 화합물을 각각 0 mg, 50 mg 100 mg, 300 mg씩 넣고, 4 시간 동안 상온에서 방치하였다.

실험 결과, 실록센 화합물이 첨가된 샘플들은 색이 투명해지는 것으로 보아, 리튬 폴리설파이드(Li_2S_6)의 흡착이 이루어 지는 것을 알 수 있었다. 또한, 실록센 화합물의 함유량이 많을수록 더욱 투명해지는 것을 알 수 있었다(도 3).

실험예 3. 리튬-황 이차전지의 충·방전 실험

3.1 리튬-황 이차전지의 사이클링 테스트

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 리튬-황 이차전지의 단위 면적당 용량을 확인하기 위하여 충·방전 사이클 안정성 테스트를 진행하였다.

실험 결과, 황 함유량이 커질수록 실록센 화합물의 성능 발휘가 두드러지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 황의 이용효율을 보면 비교예 1 내지 3 보다 실시예 1 내지 3일 때 약 10% 이상씩 증가하였다. 구체적으로 황 담지량

이 6 mg/cm^2 (실시에 3 및 비교예 3)일 때는 41 %에서 52 %로, 황 담지량이 10 mg/cm^2 (실시에 1 및 비교예 1)일 때는 31 %에서 44 %로 증가 하는 것을 확인할 수 있었고(도 4), 이를 통하여 황 담지량이 증가할수록 이용효율의 증가폭이 크다는 것을 알 수 있었다.

[0140] 또한, 100 사이클후 전지를 오픈하여 분리막과 리튬 메탈부분을 사진 이미지로 확인하였다.

[0141] 비교예 2의 리튬-황 이차전지의 경우, 충·방전후 후에 폴리설퍼이드의 존재를 의미하는 노란색이 리튬 금속뿐 아니라 분리막에도 남아있음을 확인할 수 있었다(도 5의 (a)). 같은 조건에서 실시예 1의 리튬-황 이차전지의 경우 리튬 금속과 분리막에 노란색의 잔여물을 관찰할 수 없었다(도 5의 (b)). 이와 같은 결과는 실록센 화합물의 폴리설퍼이드에 대한 흡착능력을 보여주는 것으로 양극 내에 활물질을 효과적으로 고정화 하는 역할을 할 수 있음을 알 수 있었다.

[0143] **3.2 리튬-황 이차전지의 CV 및 GCPL 결과 분석**

[0144] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 리튬-황 이차전지의 방전용량을 확인하기 위해 사이클릭 볼타메트리(CV) 및 충·방전 커브(GCPL)실험을 수행하였다.

[0145] 먼저, 스캔 속도를 0.01 mV/s 내지 0.04 mV/s 로 변화를 주어 CV 실험을 하고, power-law 관계식을 이용하여 속도론적 메커니즘을 분석하였다. 상기 분석 방법은 산화과정에서 생기는 피크 1, 환원과정에서 생기는 피크 2, 피크 3에서 각각의 전류로부터 선형 관계식(log-log)을 유도하여 각각의 기울기를 얻어서 분석하는데, 상기 기울기가 0.5에 가까울수록 확산-제어에 가까운 프로세스이며, 1에 가까울수록 표면반응에 가까운 프로세스이다.

[0146] 실험 결과, 실시예 1 및 비교예 1의 가장 큰 차이점은 피크 2에서 기울기 값이 반전이 되고, 실시예 1이 피크 2에서 더 큰 전류를 유도하는 것을 알 수 있었다. Li_2S_4 에서 Li_2S 로 환원되는 단계는 공간에 제약을 많이 받게 되는데, 비교예 1은 두 번째 환원단계에서 황 활물질이 반응을 하기에 역부족한 공간 탓에 점점 밀려나는 반면, 실시예 1은 전극이 더 많은 황 활물질을 흡착하면서 Li_2S_4 에서 Li_2S 로 전환할 수 있도록 도와주고 있으며, 전극에 첨가제를 캐스팅하면서 3차원의 집전체위에 실록센 화합물이 올라갈 때 생기는 공간에 의해 생성되는 방전용량이라는 것을 알 수 있었다(도 6의 (a), (b) 및 (c)).

[0147] 스캔 속도를 0.01 mV/s 로 한 CV실험 결과, 개방회로전압(OCV)을 볼 수 있었는데 각각 $2.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 및 $2.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 으로 실시예 1의 리튬-황 이차전지가 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 비하여 높은 것을 알 수 있었고, 이로 인해 자가방전(self-discharge)이 상대적으로 덜 일어나는 것을 알 수 있었고, 약 $2.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 근처에서 각각의 피크전류밀도를 볼 때 더 많은 방전 용량을 가짐을 알 수 있었다(도 6의 (d)).

[0148] GCPL실험 결과 $2.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 부근의 방전용량의 발현이 약 7.0 mAh/cm^2 로 두드러지게 차이 나는 것을 확인할 수 있었다(도 6의 (e)).

[0149] 이는 폴리설퍼이드(Li_2S_n , n은 4 내지 8)가 실록센 화합물에 잘 고정화 되면서 양극 내에서 반응이 더 잘 일어나 황 이용률이 높아졌기 때문인 것으로 생각되었다.

[0151] **실험예 4. 리튬-황 이차전지의 XPS결과 분석**

[0152] 충·방전후에 양극 내 황 활물질의 화학적 구조를 알아보기 위하여 ex-situ XPS분석을 수행하였다. 황 활물질은 S_8 과 Li_2S 사이의 중간 생성물인 폴리설퍼이드를 형성하며 단계적으로 산화/환원 반응을 하는데, 폴리설퍼이드는 164 eV 인 S_8 와 160 eV 인 Li_2S 사이의 바인딩 에너지를 가진다. 실시예 1의 경우 약 162 eV 의 바인딩 에너지를 가지는 피크의 존재로부터 폴리설퍼이드의 형성을 확인할 수 있으나, 비교예 1의 경우 164 eV 내지 160 eV 부근에서의 피크가 존재하지 않으므로 폴리설퍼이드의 형성을 확인할 수 없었다(도 7). 따라서 실록센 화합물이 존재하는 경우에 방전과정에서 환원반응이 실제로 진행되고 있음을 알 수 있으며, 이는 폴리설퍼이드에 대한 화학적 흡착 능력이 실제로 존재함을 의미하는 것을 알 수 있었다.

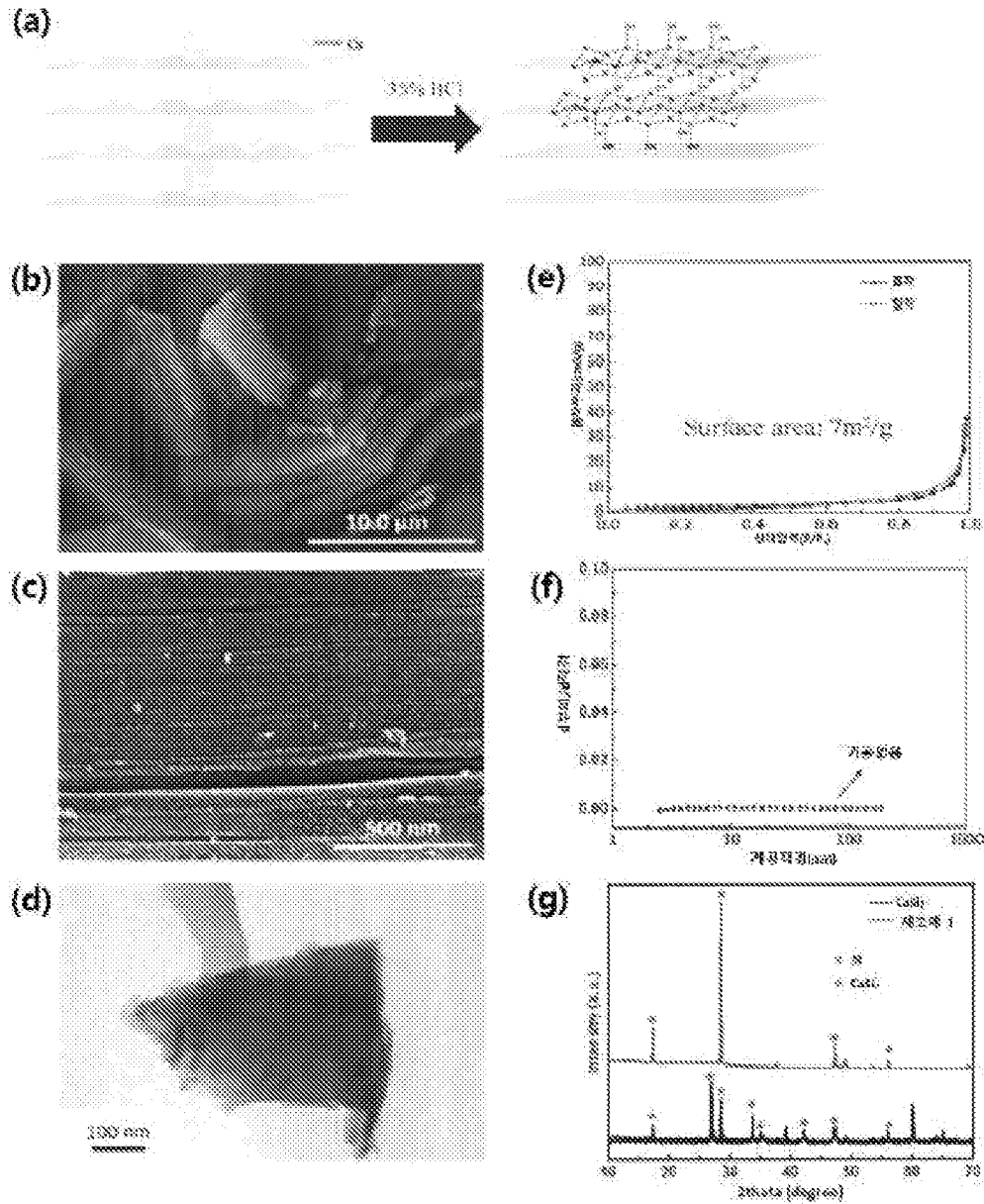
[0154] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로

지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

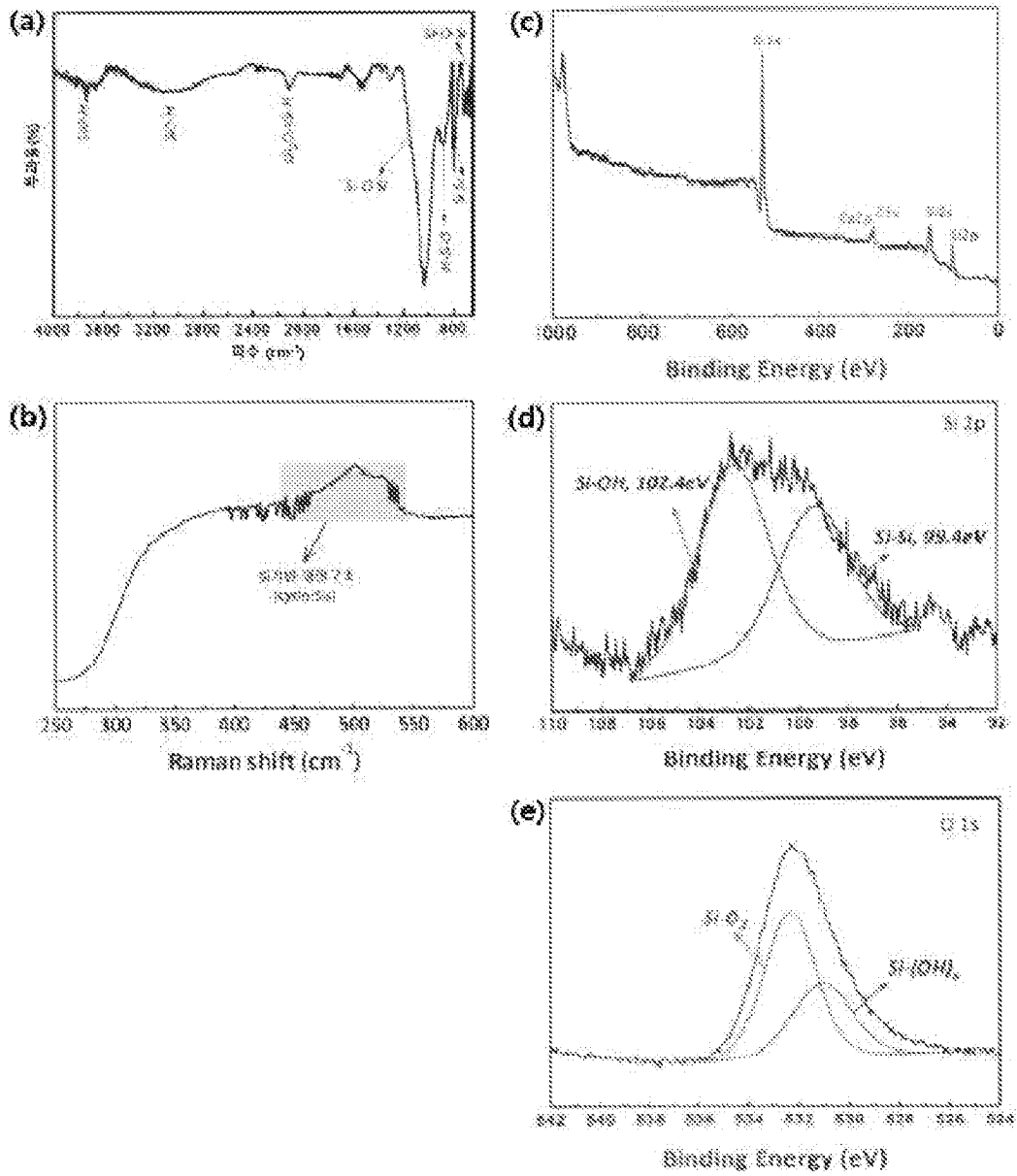
[0155] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

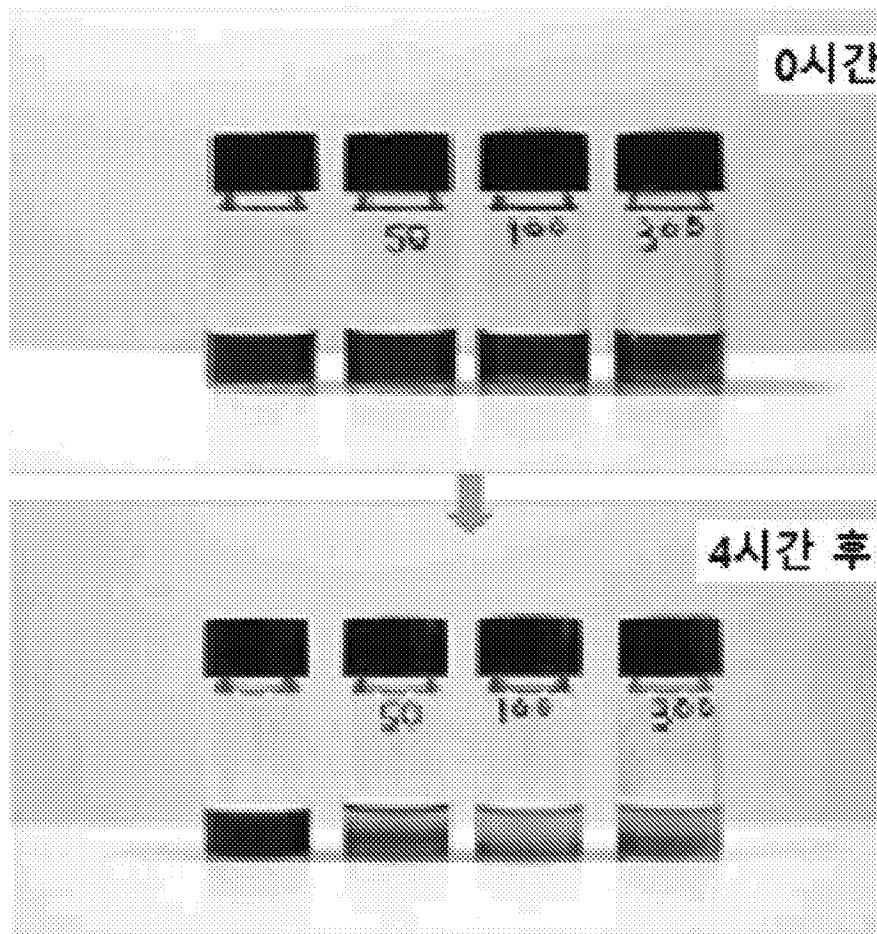
도면1



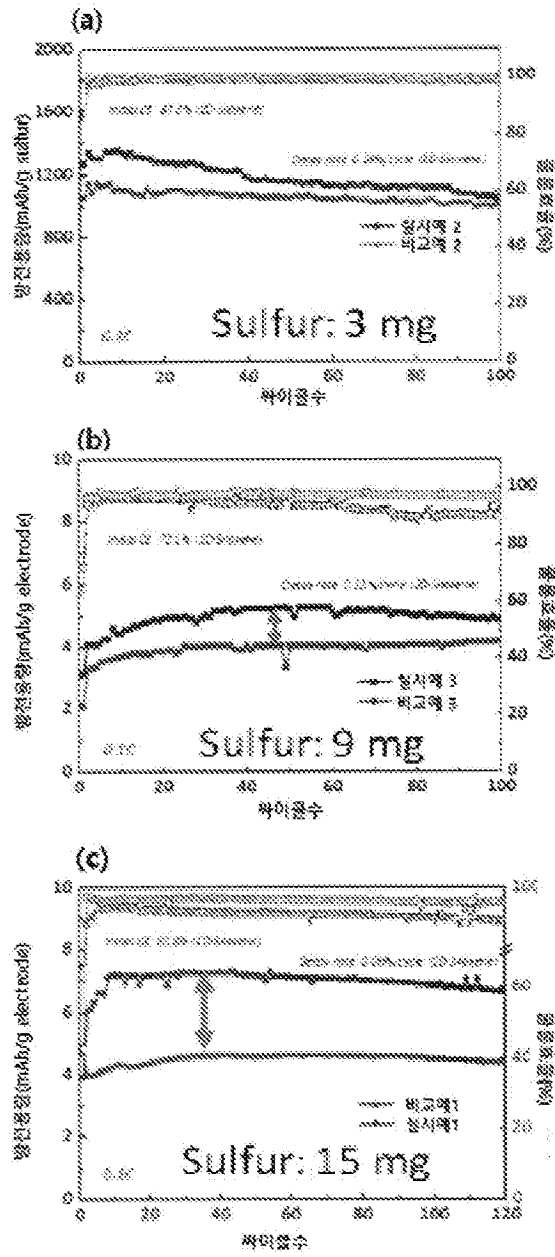
도면2



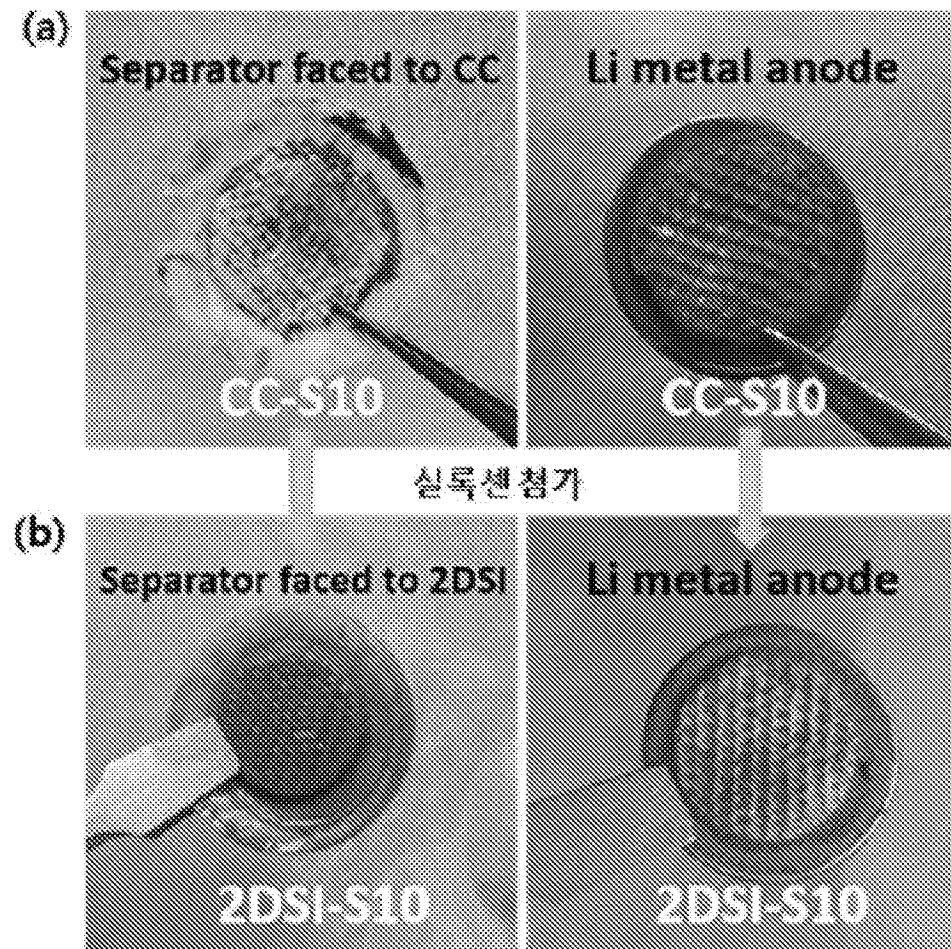
도면3



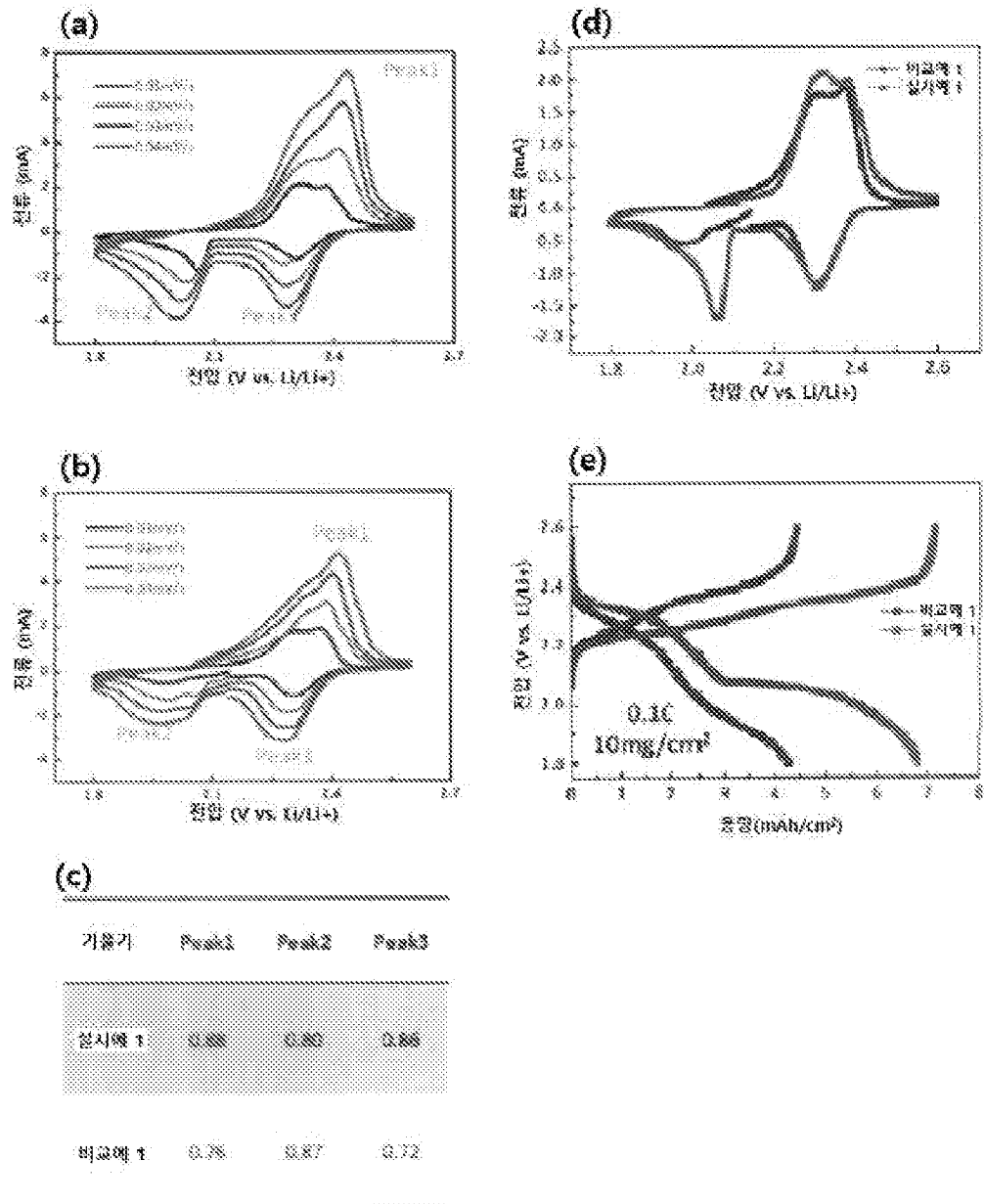
도면4



도면5



도면6



도면7

